

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-160492  
(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
G09F 9/30  
H05B 33/08  
H05B 33/14

(21)Application number : 11-345837

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 06.12.1999

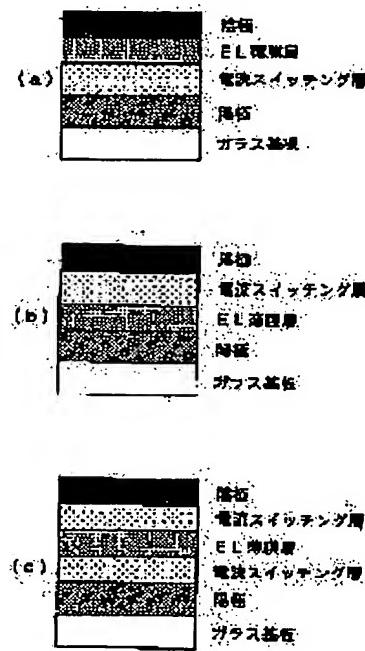
(72)Inventor : TSUTSUI TETSUO

## (54) ORGANIC THIN FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS DRIVING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control a luminescent state and non-luminescent state by impressing an on/off signal.

SOLUTION: A current switching layer composed of a thin film of the material moved from an insulating body to a conductor body, formed by impressing the voltage exceeding a prescribed value, is installed between an organic thin film and one or both side of an electrode. The organic thin film of electroluminescent element is driven in such a way that a luminescent state is actualized by impressing the prescribed voltage so that the current switching layer transits from the insulator body to the conductor body, further, a non-luminescent state is actualized by reducing the voltage until the current switching layer moves from the conductor body to the insulator body. As a preferable state, the organic thin film of electroluminescent element can be driven in such a way that a luminescent state and non-luminescent state switches by superimposing a positive and negative pulse on the prescribed voltage.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-160492

(P2001-160492A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51) Int.Cl. 7

H05B 33/22

識別記号

F I

マーク (参考)

G09F 9/30

365

H05B 33/22

A 3K007

H05B 33/08

G09F 9/30

C 5C094

365

Z

365

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平11-345837

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(22)出願日

平成11年12月6日(1999.12.6)

(72)発明者 筒井 哲夫

福岡県春日市紅葉ヶ丘東8-66

(74)代理人 100087675

弁理士 筒井 知

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB18 BA06 CA01 CB01

DA00 DB03 EA04 EB00 FA01

GA00

5C094 AA22 AA44 AA60 BA27 CA19

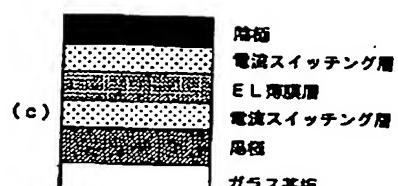
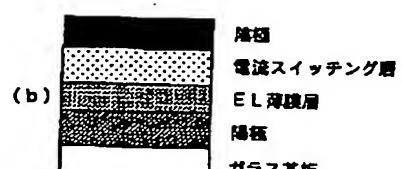
DA11 EA05 EB02 HA08

(54)【発明の名称】有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子およびその駆動方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ON/OFF信号を加えることにより発光・非発光状態を制御する。

【解決手段】 有機薄膜と電極の片面又は両面との間に、所定の値以上の電圧を印加することによって絶縁体から導体に転移する物質の薄膜から形成された電流スイッチング層を設ける。電極に所定電圧を印加して、電流スイッチング層を絶縁体から導体に転移させることによって有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の発光状態を出現させ、さらに、電圧を電流スイッチング層が導体から絶縁体に転移するまで減することによって有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の非発光状態を出現させるように駆動する。特に好ましい態様として、該有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に一定電圧を印加した状態に保持し、この一定電圧に正負のパルス電圧を重畠することにより発光状態と非発光状態をスイッチングするよう駆動することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機薄膜の両面に電極を設け、この両電極間に電場を印加することにより発光が生じる有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機薄膜と前記電極の片面または両面との間に、所定の値以上の電圧を印加することによって絶縁体から導体に転移する物質の薄膜から形成された電流スイッチング層が設けられていることを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 電流スイッチング層が、テトラシアノキノジメタンを一成分として含む薄膜から形成されていることを特徴とする請求項1の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1または請求項2の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の駆動方法であって、該有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の電極に所定電圧を印加して、電流スイッチング層を絶縁体から導体に転移させることによって有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の発光状態を出現させ、さらに、電圧を電流スイッチング層が導体から絶縁体に転移するまで減することによって有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の非発光状態を出現させることを特徴とする方法。

【請求項4】 請求項1または請求項2の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の駆動方法であって、該有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に一定電圧を印加した状態に保持し、この一定電圧に正負のパルス電圧を重畳することにより発光状態と非発光状態をスイッチングすることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機薄膜エレクトロルミネッセンス（以下、単にELと称することがある）素子およびその駆動方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機薄膜EL素子は、低電圧で高輝度が得られること、超薄型・超軽量化が可能であること、有機化合物は無機材料に比べて多様な材料を合成できるのでフルカラー表示の実現が期待されるなどの特性を有し、近年、ディスプレイ等としての開発が活発に進められている。

【0003】 この有機薄膜EL素子は有機薄膜の両面に電極を設けた構造から成り、この両電極間に電場（電圧）を印加することによって両面の電極から有機薄膜中に注入される電子と正孔の再結合による発光を利用する電流駆動型の自発光素子である。従って、有機薄膜EL素子が発光する時間は、印加した電圧により電子と正孔が注入されている間だけに限られ、素子が発光状態であるか非発光状態かは、一定の値の駆動電圧印加の有無のみに対応している。即ち、駆動のための電気エネルギーの供給と発光、非発光の駆動情報の付与とを切り離すこ

とが不可能である。

【0004】 このため、有機薄膜EL素子を多数のピクセルから構成される面状表示素子として利用する場合に、各ピクセルの発光にメモリー効果がないので、単純マトリックス方式による直接駆動か、アクティブマトリックス薄膜トランジスタ（TFT）を用いる駆動方式かを採用しなければ、画像表示はできない。単純マトリックス駆動方式にはクロストークや、階調付与の困難性などの問題があり、アクティブマトリックス駆動方式は製作コストが高いこと、多画素の大面積表示が困難であることなどに問題を残している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述したような従来の有機薄膜EL素子とは異なり、発光・非発光状態が過去の印加電圧の加え方に応じたメモリー性を有し、この結果、ON/OFF信号を加えることにより発光・非発光状態を制御できるような新しいタイプの有機薄膜EL素子とその駆動方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、通常の有機薄膜EL素子に用いる陽極と有機薄膜との間および／または陰極と有機薄膜との間に特定の電流スイッチング層を挿入することにより、上記のごとき目的が達成されることを見出し、本発明を導き出したものである。

【0007】 かくして、本発明に従えば、有機薄膜の両面に電極を設け、この両電極間に電場を印加することにより発光が生じる有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機薄膜と前記電極の片面または両面との間に、所定の値以上の電圧を印加することによって絶縁体から導体に転移する物質の薄膜から形成された電流スイッチング層が設けられていることを特徴とする有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0008】 本発明の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の好ましい態様においては、電流スイッチング層が、テトラシアノキノジメタン一成分として含む薄膜から形成される。

【0009】 さらに、本発明はこのような有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の駆動方法であって、該有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の電極に所定電圧を

印加して電流スイッチ層を絶縁体から導体に転移させることによって有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の発光状態を出現させ、さらに、電圧を電流スイッチング層が導体から絶縁体に転移するまで減することによって有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の非発光状態を出現させることを特徴とする方法を提供する。

【0010】 本発明は、さらに、上記のごとき本発明の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の駆動方法の特に好ましい態様として、該有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子に一定電圧を印加した状態に保持し、この一

定電圧に正負のパルス電圧を重畠することにより発光状態と非発光状態をスイッチングすることを特徴とする方法も提供する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】特定の値以上の電圧の印加によって絶縁体から導体に転移する物質の薄膜から形成された電流スイッチング層が設けられた本発明の有機薄膜EL素子においては、該素子が発光状態にあるか非発光状態にあるかは、その素子を現在駆動している駆動電圧の値だけでなく印加電圧の加え方（過去の駆動電圧の履歴）に依存する、言い換えれば発光状態と非発光状態に双安定性が存在し、メモリー性が付与される。かくして、本発明の有機薄膜EL素子は、後に記述するように、ON/OFF信号（パルス電圧）を瞬間に加えることにより発光・非発光を制御できるように駆動することができる。

【0012】本発明の有機薄膜EL素子のスイッチング層を形成するのに用いられる、所定電圧の印加によって絶縁体から導体に転移する物質とは、有機薄膜EL素子を駆動するのに用いられる電圧（一般的には、20ボルト以下の電圧）の印加により、絶縁体（一般的には、 $10\ \mu A/cm^2$ 以下の電流しか流さない状態）から導体（一般的には、絶縁体よりも少なくとも100倍の電流が流れる状態）に転移する物質を指称する。このような特性を示す物質の代表例は、テトラシアノキノジメタン（以下、TCNQと称することがある）を構成成分として含むものである。

【0013】従来から、TCNQの金属錯体や、TCNQと電子供与性有機化合物との電荷移動錯体の薄膜においては、直流電圧印加により電流のスイッチング現象が起こることが広く知られている（R. S. Potember, T. O. Poehler, D. O. Cowan, Appl. Phys. Lett. Vol. 34, 405 (1979)）。この現象は電流誘起の絶縁体—導体相転移であり、完全に可逆的に多数回繰り返しが可能な物理現象であることが実験的に確かめられている（R. K. umai, Y. Okimoto, Y. Tokura, Science, Vol. 284, 1645 (1999)）。本発明はこの電流誘起の可逆的な相転移現象を起こす物質の薄膜を有機薄膜EL素子と積層して一体化した発光素子を作製するという、全く新規の発想に基づくものである。

【0014】したがって、電流スイッチング層に用いるのに特に好ましい材料としては、従来から知られている多くのTCNQ金属錯体およびTCNQと電子供与性有機化合物との錯体類が挙げられる。例えば、TCNQの銅錯体、TCNQの銀錯体、TCNQのリチウム錯体、TCNQのRb錯体、TCNQのCa<sub>x</sub>錯体、TCNQとニッケルジオラート錯体の混合物、TCNQとメラミンシアヌレートとの混合物など、多くの例がある。しかしながら、上述したような電流誘起の可逆的な相転移を起こす物質（一般的には有機固体）であれば必ずしも

TCNQを含む物質に限られるものではない。また、高分子化合物や、高分子化合物をバインダーとして含む低分子有機化合物との複合体も用いられる。

【0015】電流スイッチング層と成る薄膜は、典型的には真空蒸着により形成されるが、溶液からのスピンドル法などの湿式製膜法も用いることができる。電流スイッチング層の膜厚は一般に20～500nmであり、後の説明からも理解されるように、該スイッチング層のスイッチング開始電圧（絶縁体—導体転移電圧）およびEL薄膜層の膜厚と発光開始電圧を考慮して、所定の範囲の駆動電圧でEL素子が駆動できるように選択される。

【0016】図1に電流スイッチング層を持つ本発明の有機薄膜EL素子の構造を示す。素子は陽極、電流スイッチング層、EL薄膜（有機薄膜）層、陰極から構成される。電流スイッチング層の挿入位置には3種類あり、図1(a)に示すように陽極とEL薄膜層との間、図1(b)に示すように陰極とEL薄膜層との間、さらに図1(c)のように陽極とEL薄膜層との間および陰極とEL薄膜層との間の2カ所の場合である。

【0017】陽極としては典型的にはインジウム錫酸化物透明導電性薄膜（ITO薄膜）が用いられるが、金、アルミニウムなどの金属薄膜やシリコン基板などを用いることもできる。陽極の表面には陽極を保護し、正孔の注入特性を改良する目的でバッファー層としてフタロシアニンの蒸着薄膜やポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子薄膜を形成して用いる場合もある。陰極としては典型的にはアルミニウム、アルミニウムーリチウム合金、カルシウム、マグネシウムー銀合金などの金属電極が用いられる。金属薄膜と有機層の間にはバッファー層としてLiFなどの無機誘電体薄膜、Li<sub>x</sub>酸化物などの金属酸化物、アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンを含む有機物薄膜層などが挿入される場合がある。本明細書における陽極、陰極の表現で用いる電極にはこのようなバッファー層を附加した場合を含むものとする。

【0018】発光層と成るEL薄膜層は、当該分野で知られているような単層有機薄膜、ないしは2層以上の有機薄膜を積層して形成される。有機薄膜には低分子化合物から成るもの、高分子化合物から成るもの、両者の混合物から成るものが含まれる。また、発光効率を改善したり発光色を制御するために蛍光量子効率の良い色素材料を微量添加してもよい。EL薄膜を形成する方法としては、真空蒸着法、溶液からの各種湿式製膜法が用いられる。

【0019】以上のような電流スイッチング層を有する本発明の有機薄膜EL素子の動作特性を図2および図3に沿って説明する。図2および図3は、それぞれ、後述の実施例の系の電圧—電流関係および電圧—発光輝度関係を示すものである。電流スイッチング層の膜厚が20

0 nm、EL薄膜層の膜厚が100 nmの場合を典型例として考える。EL薄膜層は典型的な2層積層構造であり、電流スイッチング層を挿入していない素子では目視できる明るさの発光開始電圧は3.5 Vである。即ち、印加電圧を増加させてゆくと、3.5 Vで発光を開始し、さらに電圧を増加させると、電流値、発光輝度ともに増加を続ける。

【0020】一方、電流スイッチング層を挿入した本発明の素子では、素子を流れる電流が小さい電圧領域では、電流スイッチング層、EL薄膜層とともに絶縁体として振舞うため、印加した電圧はほぼ膜厚に比例して2:1に分配される。従って、印加電圧3.5 VにおいてはEL薄膜層にはおよそ1.2 Vしか電圧はかかるっていないので発光は開始しない。印加電圧を増やしてゆくと、印加電圧9 Vで電流スイッチング層に分配される電圧が電流スイッチング層のスイッチング開始電圧(6 V)に達するため、電流スイッチング層は絶縁体-導電体転移を起こし、大きな電流が素子を流れ始め、電流スイッチング層にかかる電圧は1.0 V以下の非常に低い値へと急激に減少する。この時点で、EL薄膜層にかかる電圧はほぼ9 Vに達するので、電流スイッチング層を挿入していない通常の素子に9 Vを印加した場合とほぼ等しい電流が流れ、発光輝度も通常の素子の9 Vにおける輝度に達する。

【0021】ここで印加電圧を徐々に減少させてゆくと、電流、輝度ともに減少するが、この過程はほぼ通常の素子の電圧-電流-輝度関係と同一である。印加電圧が低下し、素子を流れる電流がさらに減少すると、電流スイッチング層が導電相から絶縁相へと転移し、電流がさらに急速に減少する。この電圧では電流スイッチング層とEL薄膜層への電圧分担は両者を絶縁体とした場合の初期状態へと戻っている。かくして、電流スイッチング層を挿入した本発明の有機薄膜EL素子では9 Vと3.5 Vの間の電圧領域で発光状態と非発光状態に双安定性が発現する。

【0022】本発明の有機薄膜EL素子は、このように、該素子の電極に所定電圧を印加して電流スイッチング層を絶縁体から導体に転移させることによって発光状態が出現し、さらに、電流スイッチング層が導体から絶縁体に転移するよう電圧を減ずることにより非発光状態が出現するように駆動することにより、例えば数字を表示するような簡易なディスプレイとして使用できる。しかし、本発明の有機薄膜EL素子の特に好みの駆動方法に従えば、該素子に一定電圧を印加した状態に保持し、この一定電圧に正負のパルス電圧を重畠することにより発光状態と非発光状態をスイッチングすることができ、この駆動方法によって画素の多い画像表示を行うドットマトリックスディスプレイが実現できる。

【0023】すなわち、上述したようなスイッチング特性を有する本発明の有機薄膜EL素子は、この素子固有

10

20

30

40

50

のスイッチング電圧9 V以下の一定電圧例えば7 Vを印加し続けただけでは発光は起こらない。この状態の素子に瞬間に+3 Vのパルス電圧を重畠して加えた場合、素子に印加される電圧は瞬間に10 Vに達するので、素子は発光状態に転移し、この重畠パルス電圧が終わった後でも発光状態は持続する。この7 Vでの発光状態の素子に瞬間にマイナス4 Vのパルスを重畠して印加すると、素子は3 Vの電圧印加に対応する非発光状態へ転移し、パルス印加終了後は電圧7 Vが印加され続いているにも関わらず、非発光状態が継続する。すなわち、素子に一定の駆動電圧を印加した状態を初期状態として、これに正負のパルス電圧を印加することで、発光状態、非発光状態をスイッチできる。

【0024】このような特性を有するので、電流スイッチング層を持つ本発明の有機薄膜EL素子を用いたドットマトリックス型ディスプレイでは、各画素のON、OFF状態を電圧パルスで任意に制御できるので、多画素の静止画像を表示したり、一定の表示状態をパルス電圧印加で逐次書き換えてゆくことができ、新しいタイプの自発光型ドットマトリックスディスプレイを実現できる。

### 【0025】

【実施例】以下に、本発明の特徴をさらに明らかにするため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

#### 実施例1

本発明に従う有機薄膜EL素子を作製するため、2 mm幅の短冊状にITO透明電極を形成し、よく洗浄したガラス基板上に、 $2 \times 10^{-6}$  torrの真空中で、TCNQとビス[2-ブテン-2, 3-ジチオラト(2-) - s, s']-ニッケル(BBDN)の等モル混合物をタンタル製の容器に入れ、抵抗加熱方式で基板上に真空蒸着により200 nmの膜厚の電流スイッチング層薄膜を形成した。この上に真空を破ることなく、正孔輸送層としてのN, N'-ジフェニル, N, N'-ビス-3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)、電子輸送/発光層としての8-オキシキノリノアルミニウム錯体(AIq<sub>3</sub>)を真空蒸着により、それぞれ50 nmの膜厚に形成した。さらにITO透明電極のストライプと交差する方向に2 mm幅の空隙を有する金属マスクを挿入した後、上部陰極として200 nmの膜厚のMgAg合金薄膜(重量比10:1)を形成した。

【0026】作製した素子を石英窓を有する測定容器に移し、容器を真空にした後、素子特性の測定を行った。素子にITO電極をプラスにして直流電圧を印加し、印加電圧を増加させたところ、9 V以下の電圧では発光は観測されなかった。9.2 Vを越えた時発光が開始し、発光輝度は急激に増加した。この時点で電圧を9.2 Vに固定し電流を測定したところ120 mA/cm<sup>2</sup>である。

り、発光輝度は $800\text{cd}/\text{m}^2$ であった。発光色は発光ピークが $520\text{nm}$ の緑色であった。ここで印加電圧を徐々に減少させると電流と発光輝度は次第に減少し、 $4\text{V}$ 付近で電流は急速に減少し発光は観測できなくなった。

### 【0027】実施例2

実施例1と同一の条件で作製した電流スイッチング層を有する素子について、パルス電圧による発光のスイッチング特性を測定した。予め、ITO電極をプラスとして $+7.0\text{V}$ の一定バイアス電圧を加えた状態で発光していない素子に、 $+3.0\text{V}$ のパルス幅1ミリ秒の正パルスを重複して印加した。パルス印加と同時に素子は発光を始め発光輝度は $65\text{cd}/\text{m}^2$ であった。この状態はパルスを印加して5分間は持続することを確かめた。この発光状態にある素子に今度は $-4\text{V}$ のパルス幅1ミリ秒の負パルスを重複して印加した。パルス印加と同時に素子は非発光状態になり、この非発光状態は $+7.0\text{V}$ のバイアス電圧を切断するまで継続した。

### 【0028】比較例1

実施例1の素子構造から、電流スイッチング層を取り除いた構造を持つ、通常の有機薄膜EL素子を作製し、比較実験を行った。2mm幅の短冊状にITO透明電極を形成したガラス基板上に、正孔輸送層としてのN,N'-ジフェニル、N,N'-ビス-3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、電子輸送/発光層としての8-オキシキノリノアルミニウム錯体(A1q<sub>3</sub>)を真空蒸着により、それぞれ $50\text{nm}$ の膜厚に形成し、ITO透明電極のストライプと交差する方向に2mm幅の空隙を有する金属マスク

を挿入した後、上部陰極として $200\text{nm}$ の厚さのMgAg合金薄膜(重量比10:1)を形成した。作製した素子を石英窓を有する測定容器に移し、容器を真空にしたのち、素子特性の測定を行った。

【0029】素子にITO電極をプラスにして直流電圧を印加し、印加電圧を増加させたところ、 $3.5\text{V}$ を越えた時発光が開始し、発光輝度は急激に増加した。電圧を $10\text{V}$ まで増加させたところ、この電圧で電流は $21.5\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、発光輝度は $6300\text{cd}/\text{m}^2$ であった。ここで印加電圧を減少させると電流と発光輝度は次第に減少し、 $3.5\text{V}$ 付近で発光は観測できなくなった。発光輝度と印加電圧の間に如何なる形の双安定性挙動の兆候も見出せなかった。

### 【0030】

【発明の効果】本発明に従えば、スイッチング機能を備えるディスプレイとして有用な新しいタイプの有機薄膜EL素子とその駆動方法が提供される。特に、本発明の有機薄膜EL素子は、簡単なスイッチング回路とパルス駆動回路だけを用いて単純マトリックス表示で静止画像が表現でき、また、表示画像を逐次書き換えていく駆動方式が可能であり、低コストでエネルギー消費が少ないディスプレイを実現できる。

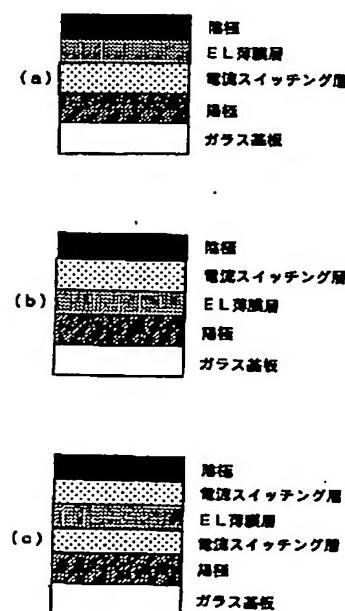
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の積層構造を示す。

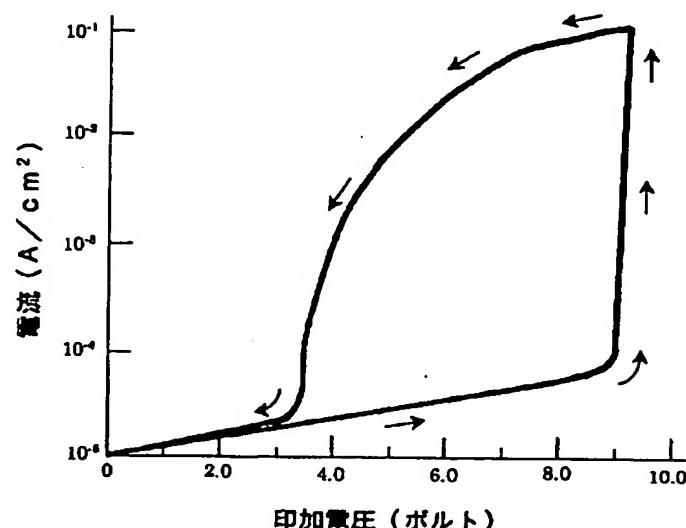
【図2】本発明の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の1例の電圧-電流の関係を示す。

【図3】本発明の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の1例の電圧-発光輝度の関係を示す。

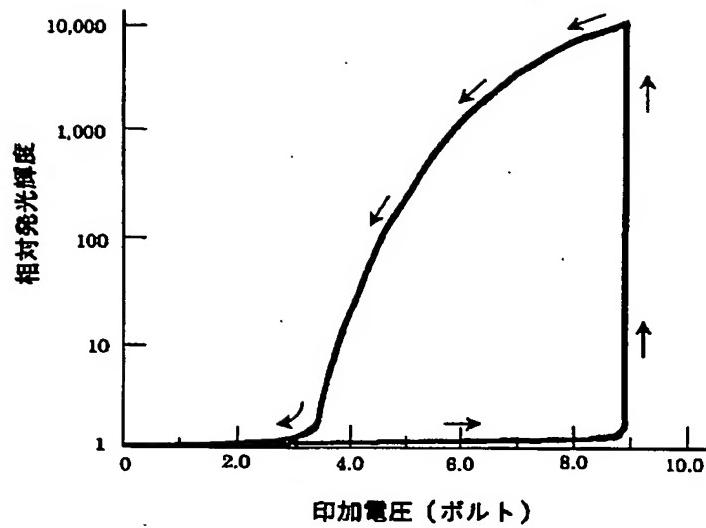
【図1】



【図2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

33/14

識別記号

F I

33/14

テマコード (参考)

A